

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056559 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 487/04,  
A01N 43/90 // (C07D 487/04, 239:00, 231:00)

KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764  
Langenfeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013989

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE  
AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents  
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10357565.0 10. Dezember 2003 (10.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-  
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789  
Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEBAUER, Olaf  
[DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). GAYER,  
Herbert [AT/DE]; Sandstr. 66, 40789 Monheim am  
Rhein (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang  
1, 42799 Leichlingen (DE). HERRMANN,  
Stefan [DE/DE]; Virneburgstr. 4a, 40764 Langenfeld  
(DE). HILLEBRAND, Stefan [DE/DE]; Lothringer Str.  
22, 41462 Neuss (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE];  
Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). EBBERT, Ronald  
[DE/DE]; Nikolaus-Kopernikus-Str. 13, 49789 Monheim  
(DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE];  
Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). DAHMEN,  
Peter [DE/DE]; Altebrückerstr. 61, 41470 Neuss (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NB, SN, TD, TG).

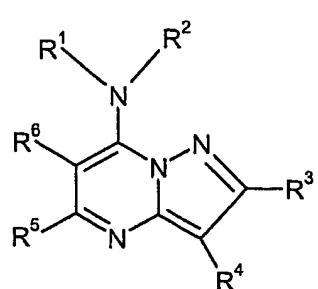
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Titel: PYRAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: PYRAZOLOPYRIMIDINE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to novel pyrazolo[4,3-d]pyrimidines of formula (I), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> have the meaning cited in the description. The invention also relates to various methods for the production of said substances and to the utilization thereof in the control of unwanted microorganisms.

(57) Zusammenfassung: Neue Pyrazolo[4,3-d]pyrimidine der Formel (I) in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

WO 2005/056559 A1

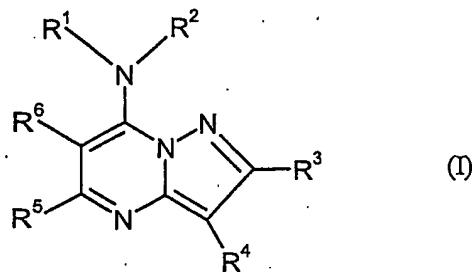
### Pyrazolopyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolopyrimidine, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Pyrazolopyrimidine fungizide Eigenschaften  
5 besitzen (vergleiche DE-A 3 130 633 oder FR-A 2 794 745).

Da sich aber die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Fungizide laufend erhöhen, beispielsweise was Wirkspektrum, Toxizität, Selektivität, Aufwandmenge, Rückstandsbildung und günstige Herstellbarkeit angeht, und außerdem z.B. Probleme mit Resistenzentwicklungen auftreten können, besteht die ständige Aufgabe, neue Fungizide zu entwickeln, die zumindest in Teilen 10 bereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

Es wurden nun neue Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,  
15

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

20 R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R<sup>4</sup> für gegebenfalls substituiertes Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkinyl steht,

R<sup>5</sup> für Halogen, CN, Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio steht und

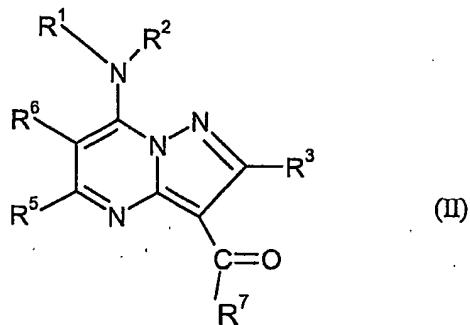
R<sup>6</sup> für Alkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

gefunden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können je nach Substitutionsmuster gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch in Form von 5 Tautomeren vorliegen. Ist R<sup>6</sup> an beiden Atomen, die der Bindungsstelle benachbart sind, ungleich substituiert, können die betreffenden Verbindungen in einer besonderen Form der Stereoisomerie vorliegen, und zwar als Atropisomere.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Pyrazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

10 a) Pyrazolopyrimidine der Formel

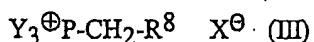


in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>7</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht,

15 mit Phosphonium-Salze der Formel



in welcher

Y für Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl steht

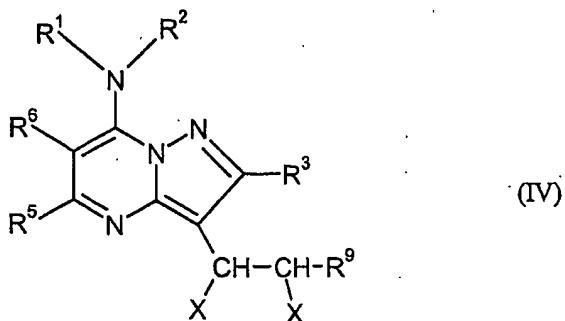
X für ein Anion, wie Bromid, steht und

20 R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

in Gegenwart einer Base in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

5       $R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

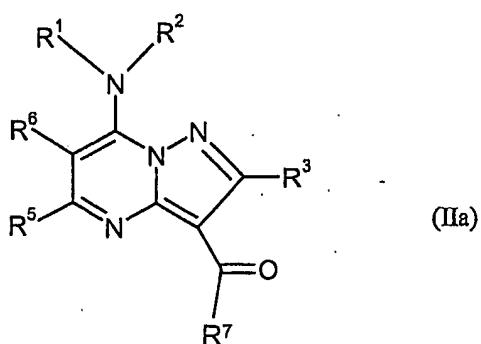
$R^9$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

X für Chlor oder Brom steht,

mit starken Basen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

10   oder

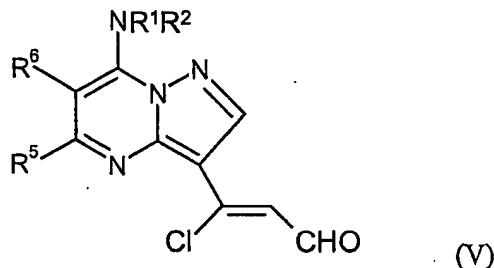
c) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

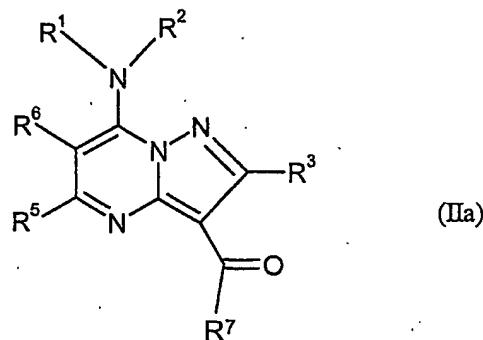
$R^1, R^2, R^3, R^5, R^6$  und  $R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zunächst mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Dimethylformamid umsetzt und danach weiter mit einer Base zu einer Verbindung der Formel (V) umsetzt,



5 oder

d) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

10  $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6$  und  $R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Grignardverbindungen

$R^8\text{-CH}_2\text{-Mg X}$ ,

wobei  $R^8$  die oben angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt und anschließend ansäuert.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die Pyrazolopyrimidine der Formel (I) sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Die erfindungsgemäßen Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen R<sup>4</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkenyl steht. Ebenso bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), bei denen R<sup>4</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkinyl steht. Weiterhin bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

- 5      R<sup>1</sup>      für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 10     R<sup>1</sup>      für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 15     R<sup>1</sup>      für Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 20     R<sup>1</sup>      für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 25     R<sup>1</sup>      für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 30     R<sup>2</sup>      für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>   gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring mit 3 bis 6 Ringgliedern stehen, wobei der Heterocyclus ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthalten kann und wobei der Heterocyclus bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen,
- 35     R<sup>3</sup>      für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- 40     R<sup>4</sup>      für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

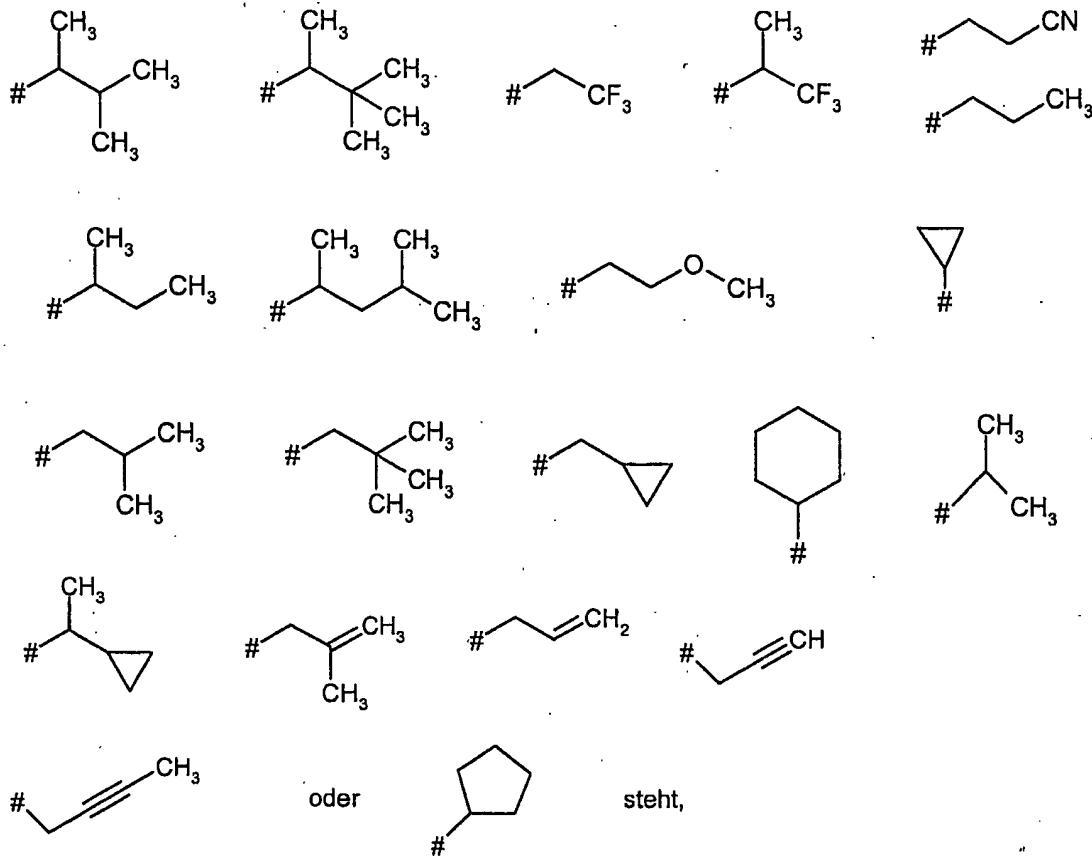
oder

- R<sup>4</sup> für Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert ist, oder Formyl oder Halogen oder
- 5 für Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Formyl oder Halogen substituiert ist,
- R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, CN, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
- R<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder
- 10 für Phenyl steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch  
Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 15 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
- 20 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;
- 25 Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach,

gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Pyrazolopyrimidine der Formel (I), in denen

5 R<sup>1</sup> für einen Rest der Formel



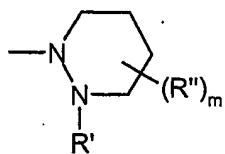
wobei # die Anknüpfungsstelle markiert und wobei für diejenigen Reste, die in optisch aktiver Form vorliegen können, jedes der möglichen Stereoisomere oder Gemische davon vorliegen können,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht, oder

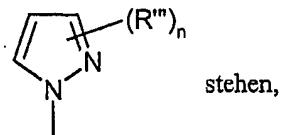
10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperazinyl, 3,6-Dihydro-1(2H)-piperidinyl oder Tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl stehen, wobei diese Reste durch 1 bis 3 Fluoratome, 1 bis 3 Methylgruppen und/oder Trifluormethyl substituiert sein können,

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Formel



oder



stehen,

5                   worin

R'                für Wasserstoff oder Methyl steht,

R''                für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht,

m                für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R'' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,

10                R'''                für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht

und

n                für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R''' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

R<sup>3</sup>                für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht,

15                R<sup>4</sup>                für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach substituiert sein kann durch Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Formyl oder Halogen,

R<sup>4</sup>                für Alkinyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach substituiert sein kann durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl,

20                R<sup>5</sup>                für Fluor, Chlor, CN, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht,

und

R<sup>6</sup>                für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, oder

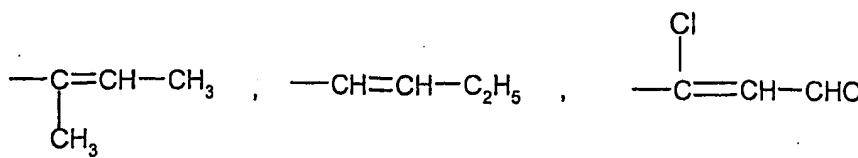
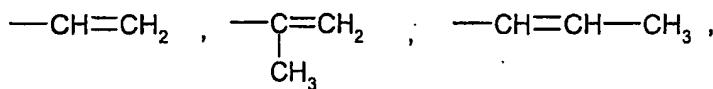
R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

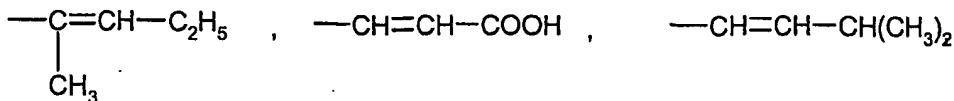
in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind Pyrazolopyrimidine der Formel (I), in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> die zuvor angegebenen besonders bevorzugten Bedeutungen haben,

R<sup>4</sup> für einen Rest der Formel



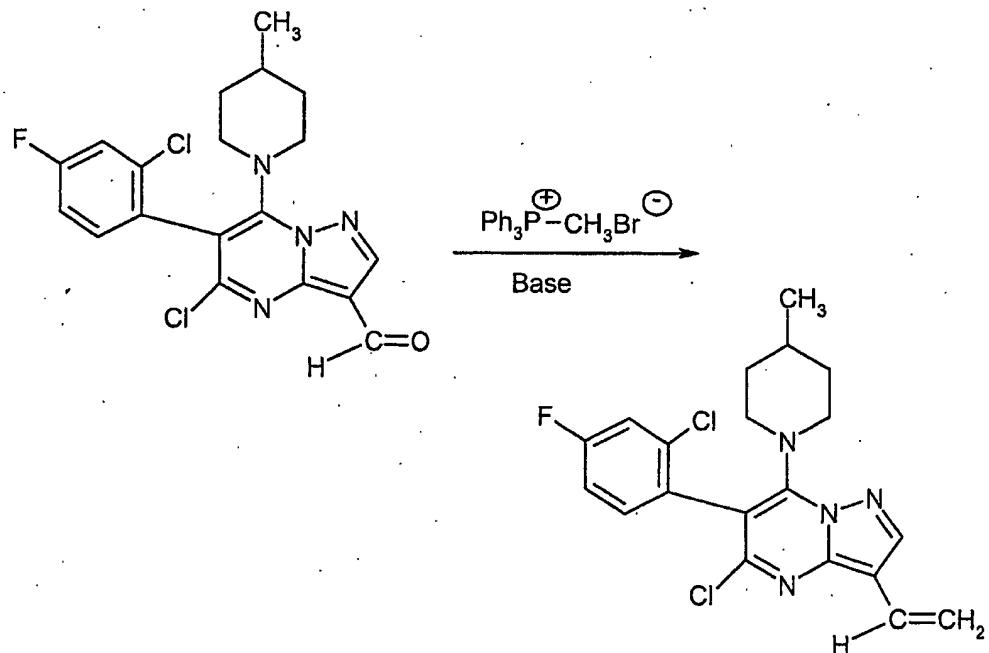


$\text{-CH=CH-CO-OCH}_3$ ,  $\text{-CH=CH-CO-OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{-C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-COOH}$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-CO-OCH}_3$  oder  $\text{-C}\equiv\text{C-CO-OC}_2\text{H}_5$  steht und

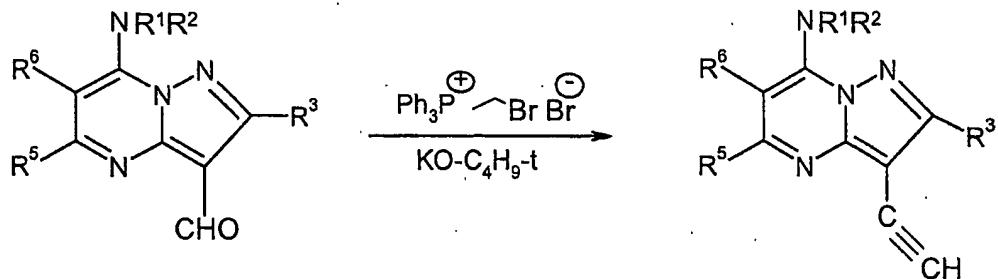
- R<sup>6</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder  
5 Cyclohexyl steht, oder
- R<sup>6</sup> für 2,4-, 2,5- oder 2,6-disubstituiertes Phenyl, oder 2-substituiertes Phenyl oder für 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten diejenigen Reste in Frage kommen, die im Rahmen der Aufzählung der besonders bevorzugten Definitionen genannt wurden.

Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert  
10 werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

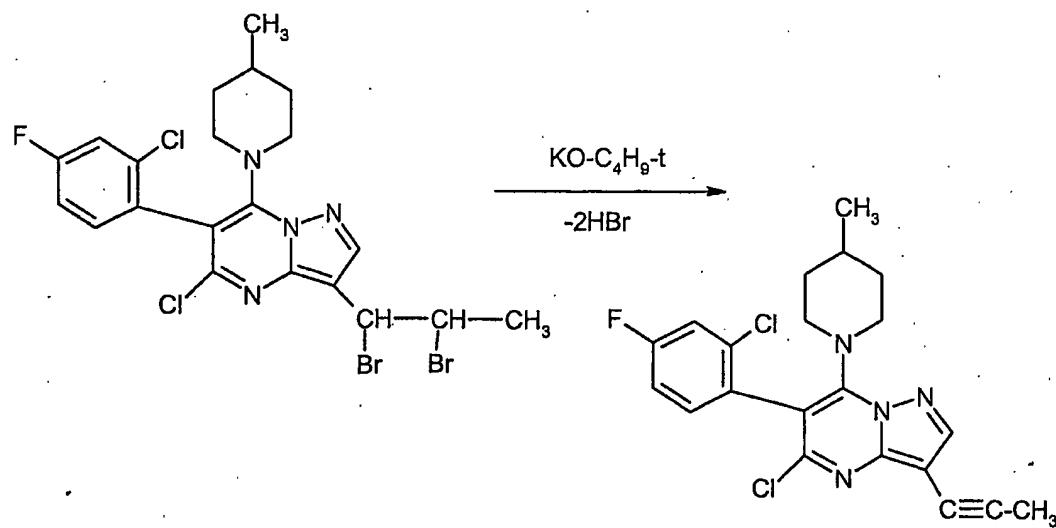
Verwendet man 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin als Ausgangsstoff und Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



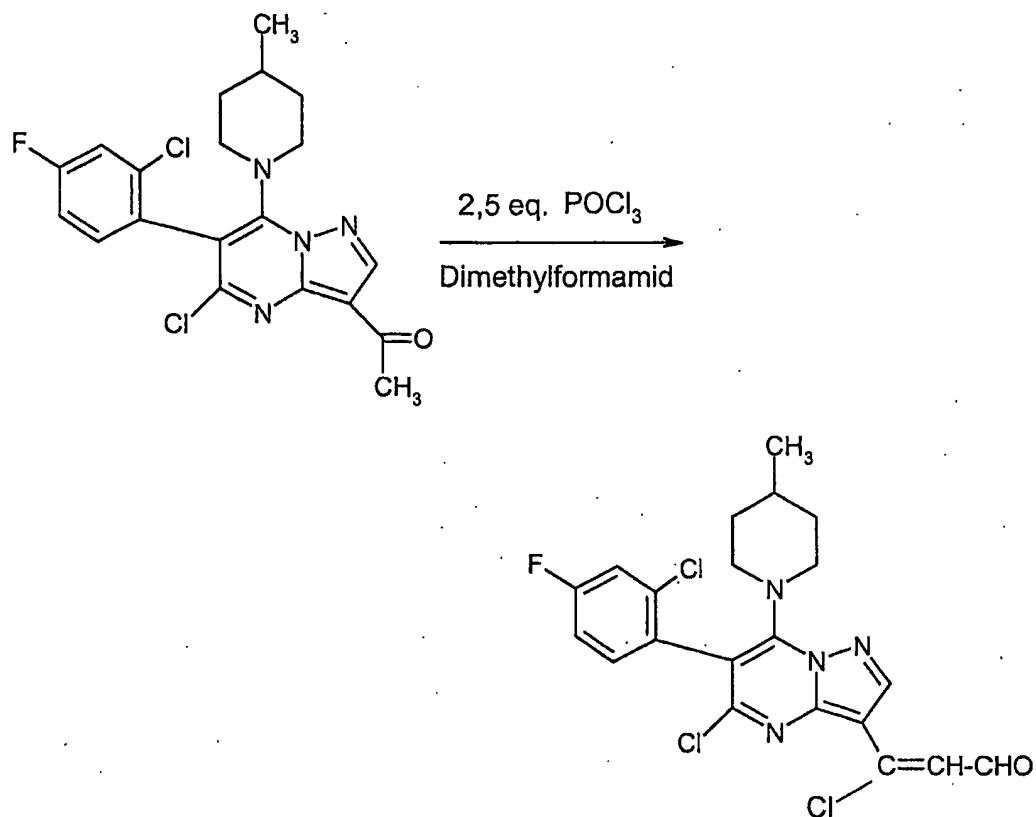
Verwendet man z.B. 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin als Ausgangsstoff und Brom-methyl-triphenylphosphoniumbromid als Ausgangsstoff erhält man das entsprechende Alkin:



- 5 Verwendet man 3-(1,2-Dibrompropyl)-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo[1,5a]pyrimidin als Ausgangsstoff und Kalium-tert.-butylat als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

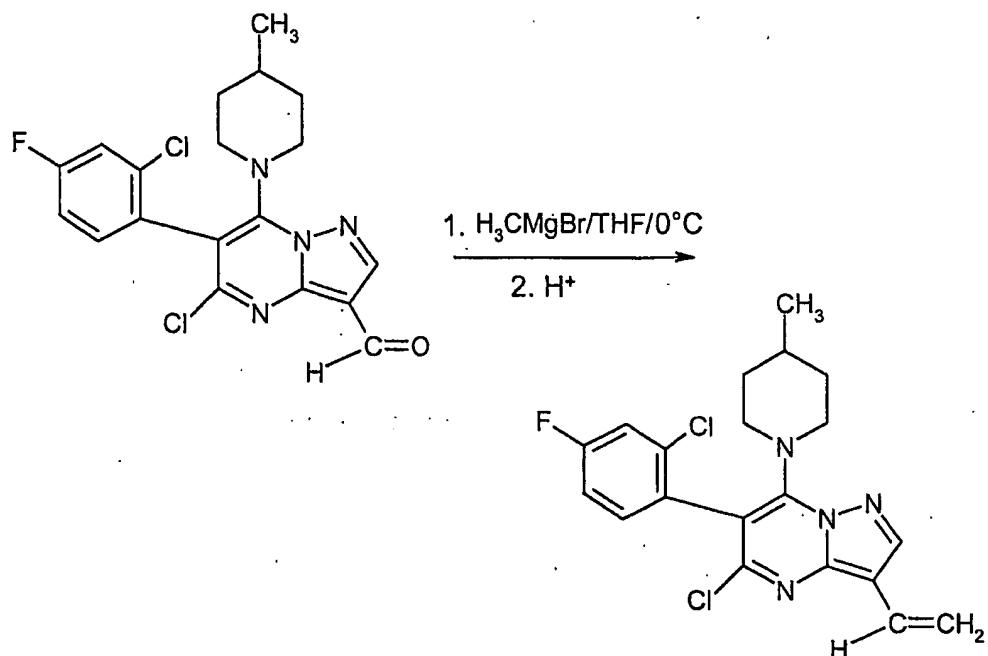


- 10 Verwendet man 3-Acetyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin als Ausgangsstoff, Phosphoroxychlorid als Reaktionskomponente in der ersten Stufe und Kalium-tert.-butylat als Base in der zweiten Stufe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-3-difluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin als Ausgangsstoff und Methylmagnesiumbromid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema

5 veranschaulicht werden:

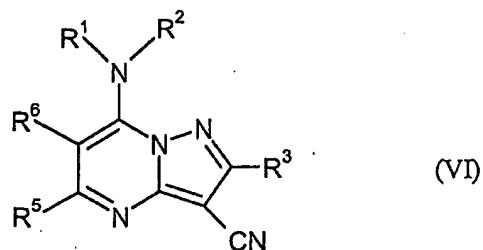


Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der

- 5 Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.  $\text{R}^7$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Die Pyrazolopyrimidine der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

e) Cyano-Verbindungen der Formel



10

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Diisobutyl-aluminiumhydrid in Gegenwart von wässriger Ammoniumchlorid-Lösung sowie in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

β) mit Grignard-Verbindungen der Formel

5



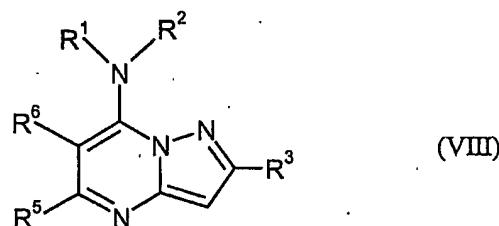
in welcher

$\text{R}^{10}$  für Alkyl steht und

$\text{X}^1$  für Chlor oder Brom steht,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

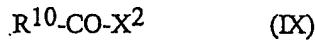
f) Pyrazolopyrimidine der Formel (VIII),



in welcher

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

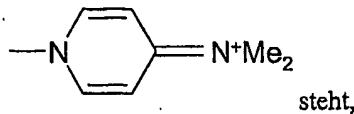
15 mit Säurehalogeniden, Säureanhydriden oder anderen aktivierten Carbonsäurederivaten der Formel (IX),



in welcher

$\text{R}^{10}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X<sup>2</sup> für Chlor, Brom, einen Rest der Formel -O-CO-R<sup>10</sup> oder einen Rest der Formel

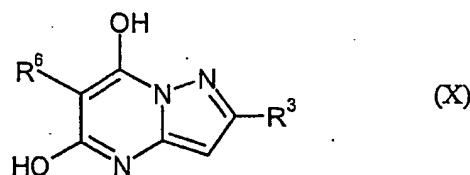


steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5 oder

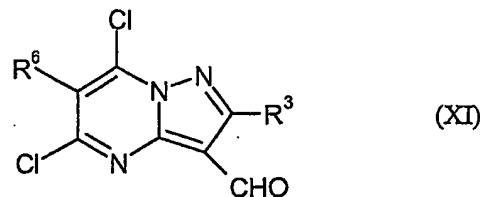
g) Hydroxy-pyrazolo-pyrimidine der Formel (X),



in welcher

R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

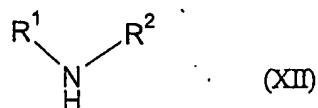
10 mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Dimethylformamid umgesetzt und gegebenenfalls unter Zugabe von Phosphorpentachlorid nachreagieren lässt, und die dabei entstehenden Halogeno-pyrazolo-pyrimidine der Formel (XI),



in welcher

15 R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Aminen der Formel (XII)



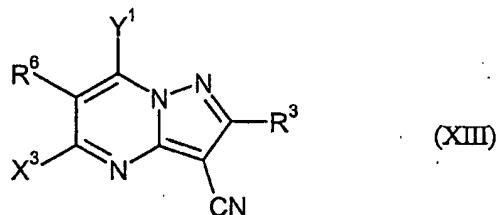
in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

5 Die Cyano-Verbindungen der Formel (VI) lassen sich herstellen, indem man

h) Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel



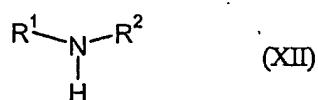
in welcher

$R^3$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10  $X^3$  für Halogen steht und

$Y^1$  für Halogen steht,

mit Aminen der Formel



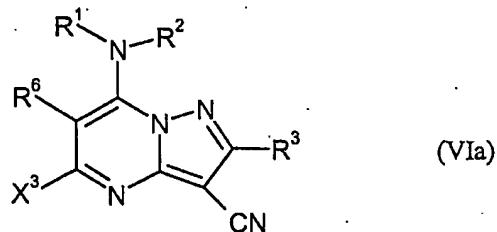
in welcher

15  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt,

und gegebenenfalls in einem zweiten Schritt die so erhaltenen Cyano-Verbindungen der Formel

- 17 -



in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> und X<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Alkoholen oder Mercaptanen der Formel

5



in welcher

R<sup>11</sup> für Alkyl steht und

Z für Sauerstoff oder Schwefel steht,

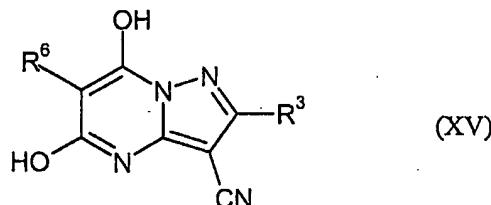
10 in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel (XIII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. DE-A 103 28 996 und PCT/EP 03/05 159).

So erhält man Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel (XIII), indem man

i) Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel

15



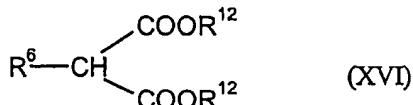
in welcher

R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (XV) lassen sich herstellen, indem man

- j) Malonsäureester der Formel



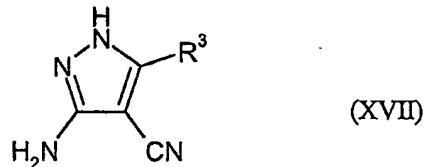
5

in welcher

$R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

$R^{12}$  für Alkyl steht,

mit Aminopyrazolen der Formel



10

in welcher

$R^3$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base umsetzt.

- 15 Die bei der Durchführung des Verfahrens (j) als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $R^6$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.  $R^{12}$  steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.
- 20 Die Malonsäure-ester der Formel (XVI) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. US-A 6 156 925).

- Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (j) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dithoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether; Amine, wie Tri-n-butylamin oder Carbonsäuren, wie Essigsäure.

Als starke Basen kommen bei der Durchführung des Verfahrens (j) vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetall-hydride oder -alkoholate sowie Alkalimetallamide in Frage. Beispielhaft genannt seien Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat. Weiterhin in Betracht kommen tertiäre Amine, wie Tri-n-butyl-amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methyl-piperidin, N-Methyl-morpholin, N,N-Dimethyl-amino-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). Wenn es sich bei den Basen um flüssige Substanzen handelt, so können diese gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Bei der Durchführung des Verfahrens (j) sowie auch bei der Durchführung der anderen in dieser Patentanmeldung beschriebenen Verfahren arbeitet man im Allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, -sofern keine leicht flüchtigen Reaktionskomponenten enthalten sind-, unter verminderter Druck zu arbeiten.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (j) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei Abwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 200°C. Bei Anwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens (j) setzt man auf 1 Mol an Malonsäureester der Formel (XVI) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 8 Mol an Aminopyrazol der Formel (XVII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (i) alle üblichen Reagenzien in Betracht, die für einen Austausch von an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogen geeignet sind. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgen, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren  
5 Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der Formel (XIII) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (i) alle für derartige Halogenierungen üblichen organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclo-  
10 hexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan.

Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst oder ein Gemisch aus Halogenierungsmittel und einem der genannten Verdünnungsmittel dienen.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (i) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 120°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens (i) setzt man auf 1 Mol an Dihydroxy-pyrazolopyrimidin der Formel (XV) jeweils einen Überschuss an Halogenierungsmittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt  
20 nach üblichen Methoden.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Halogen-pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden. X<sup>3</sup> und  
25 Y<sup>1</sup> stehen jeweils vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (h) als Reaktionskomponenten benötigten Amine sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.  
30

Die im zweiten Schritt des Verfahrens (h) als Reaktionskomponenten benötigten Alkohole und Mercaptane sind durch die Formel (XIV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>11</sup> vorzugs-

weise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl. Z steht auch bevorzugt für ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom.

- Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (h) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäure-ethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (h) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallfluoride, wie Kaliumfluorid oder Caesiumfluorid.

- Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (h) alle für derartige Umsetzungen üblichen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ammoniak sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicyc-20 loundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

- Bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (h) setzt man auf 1 mol an Halogen-pyrazolopyrimidin der Formel (XIII) im Allgemeinen 0,5 bis 10 mol, vorzugsweise 0,8 bis 2 mol an Amin der Formel (XII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (h) kommen als Basen alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Säurebindemittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydroxide und -Carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, außerdem Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat, und weiterhin tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methyl-

morpholin, N,N-Dimethylamino-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- Als Verdünnungsmittel können bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (h) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien verwendet werden. Vorzugsweise 5 dient ein Überschuss des als Reaktionskomponente fungierenden Alkohols oder Mercaptans der Formel (XIV) gleichzeitig als Verdünnungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C.

- 10 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (h) setzt man auf 1 mol an Cyano-Verbindung der Formel (VIa) vorzugsweise 2 bis 3 mol oder auch einen größeren Überschuss an Alkohol oder Mercaptan der Formel (XIV) sowie 2 bis 3 Äquivalente an Base ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 15 Die bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante B) als Reaktionskomponenten benötigten Grignard-Verbindungen sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>10</sup> vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl. X<sup>1</sup> steht auch vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Grignard-Verbindungen der Formel (VII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

- 20 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante α) alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

- 25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante α) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -80°C und +20°C, vorzugsweise zwischen -60°C und +10°C.

- Bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante α) setzt man auf 1 mol an Cyano-Verbindung der Formel (VI) im Allgemeinen eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuss, vorzugsweise 1,1 bis 1,2 mol an Di-isobutyl-aluminiumhydrid ein und fügt anschließend einen Überschuss 30 an wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hinzu. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch ansäuert, die orga-

nische Phase abtrennt, die wässrige Phase mit einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Solvens extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wäscht, trocknet und unter verminderter Druck einengt.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante B) alle für derartige 5 Grignard-Reaktionen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Beispielsweise genannt seien Kaliumiodid und Iod.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante B) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, außerdem aromatische Kohlenwasser- 10 stoffe, wie Toluol, und auch Gemische aus Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol/Tetrahydrofuran.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante B) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen - 20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C.

15 Bei der Durchführung des Verfahrens (e, Variante B) setzt man auf 1 mol an Cyano-Verbindung der Formel (VI) im Allgemeinen 2 bis 3 mol an Grignard-Verbindung der Formel (VII) ein. Anschließend wird eine wässrige Aufarbeitung nach üblichen Methoden durchgeführt.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> 20 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

Die Pyrazolopyrimidine der Formel (VIII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Die bei der Durchführung des Verfahrens (f) als Reaktionskomponenten benötigten Säure- 25 halogenide und Säureanhydride sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R<sup>10</sup> vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl. X<sup>2</sup> steht bevorzugt für Chlor oder Brom sowie für einen Rest der Formel -O-CO-R<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl steht.

30 Die Carbonsäurederivate der Formel (IX) sind bekannt.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des Verfahrens (f) alle für Friedel-Crafts-Reaktionen üblicherweise verwendbaren Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Lewis-Säuren, wie Aluminium-trichlorid, Aluminium-tribromid und Eisen(III)-chlorid.

- 5 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (f) alle für derartige Friedel-Crafts-Reaktionen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, Dioxan und Tetrahydrofuran, sowie auch Schwefelkohlenstoff.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (f) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 60°C.

- Bei der Durchführung des Verfahrens (f) setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (VIII) im Allgemeinen 1 bis 5 mol an Säurehalogenid der Formel (IX) und 1,1 bis 5 mol, vorzugsweise 1,1 bis 3 mol an Katalysator ein. Arbeitet man mit Säureanhydriden als Reaktionskomponenten, so setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (VII) im Allgemeinen 1 bis 2 mol an Säureanhydrid der Formel (IX) und 2,1 bis 6 mol, vorzugsweise 2,1 bis 4 mol an Katalysator ein. Man verfährt im Allgemeinen in der Weise, dass man die Reaktionskomponenten zunächst bei niedriger Temperatur zusammengibt und nach dem Nachlassen der anfangs heftigen Reaktion allmählich bis auf Rückfluss-Temperatur erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Die bei der Durchführung des Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxy-pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>3</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.
- 25 Die Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (X) lassen sich nach dem Verfahren (j) herstellen, wenn man Aminopyrazole der Formel (XVII) einsetzt, die statt der CN-Gruppe ein Wasserstoffatom tragen.

- Die erste Stufe des Verfahrens (g) wird unter den Bedingungen der Vilsmeier-Formylierung mit Hilfe von Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Dimethylformamid durchgeführt. Dabei kann auch Phosphorpentachlorid als Chlorierungsmittel hinzugefügt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 120°C.

- Bei der Durchführung der ersten Stufe des Verfahrens (g) setzt man auf 1 mol an Hydroxypyrazolopyrimidin der Formel (X) im Allgemeinen 2 bis 5 mol an Dimethylformamid, 5 bis 15 mol Phosphoroxychlorid und gegebenenfalls 0 bis 2 mol Phosphorpentachlorid ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (g) kommen die Amine der Formel (XII), sowie diejenigen Katalysatoren, Säurebindemittel und Verdünnungsmittel in Betracht, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des Verfahrens (h) genannt wurden. Auch die Reaktionstemperaturen und die übrigen Umsetzungsbedingungen entsprechen denjenigen, die im Falle des Verfahrens (h) angewandt werden.

- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Triphenylphosphonium-Bromide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht Ph für Phenyl. R<sup>8</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste durch Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Halogen substituiert sein können. Besonders bevorzugt steht R<sup>8</sup> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei die beiden letztgenannten Reste durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein können.
- Die Triphenylphosphonium-Bromide der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

- Als Basen kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Wittig-Reaktionen üblichen DeprotonierungsmitTEL in Betracht. Vorzugsweise verwendbar ist Butyllithium.
- Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Wittig-Reaktionen üblichen organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran.

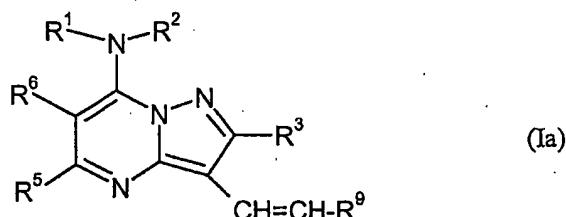
- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -78°C und +30°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (II) eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuss an Triphenylphosphonium-Bromid der Formel (III) sowie eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuss an Base ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 5 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden. R<sup>9</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei  
 10 jeder der Alkyl-Reste einfach substituiert sein kann durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. Besonders bevorzugt steht R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl, wobei die drei zuletzt genannten Reste jeweils einfach substituiert sein können durch Carbonyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl. X steht auch bevorzugt für Chlor oder Brom.

Die Pyrazolopyrimidine der Formel (IV) lassen sich herstellen, indem man

15 k) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 20 mit Brom oder Chlor in Gegenwart eines inerten, organischen Verdünnungsmittels, wie Dichlormethan, Trichlormethan oder Tetrachlormethan, bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umgesetzt. Die Reaktionskomponenten werden dabei vorzugsweise in annähernd äquivalenten Mengen eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- Als starke Basen kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) vorzugsweise Alkalimetallalkoholate in Frage, wobei Natriummethylat und Kalium-tert.-butylat beispielhaft genannt seien. Weiterhin kommen auch tertiäre Amine in Betracht, wie sie bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des Verfahrens (h) erwähnt wurden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, sowie Nitrile, wie Acetonitril.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) innerhalb 5 eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und +80°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 60°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (IV) im Allgemeinen 2 bis 3 Äquivalente oder auch einen höheren Überschuss an starker Base ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

10 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (IIa) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits zuvor für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

15 Die Pyrazolopyrimidine der Formel (IIa) lassen sich nach den schon beschriebenen Verfahren (e) oder (f) herstellen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -10°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 120°C.

20 Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man auf 1 mol an Pyrazolopyrimidin der Formel (IIa) im Allgemeinen 2 bis 5 mol an Dimethylformamid und 3 bis 5 mol an Phosphoroxychlorid ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Basen und Verdünnungsmittel kommen bei der weiteren Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) alle diejenigen Komponenten in Frage, die für diesen Zweck bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des Verfahrens (h) genannt wurden.

25 Die Reaktionstemperaturen können bei der weiteren Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 120°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man auf 1 mol an Verbindung der Formel (V) im Allgemeinen eine äquivalente Menge oder auch einen 30 Überschuss an Base ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Die zuvor beschriebenen Verfahren werden im Allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz

- 5 und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

- 10 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

- 15 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

*Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

- 20 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

- 25 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

(Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

(Konidienform: Drechslera, Syn: *Helminthosporium*);

5 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

*Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

10 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

15 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf.

20 Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten

Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die

- 5 genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von  
10 Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und Podosphaera-Arten, einsetzen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch  
20 als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder 5 mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können 10 technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, 15 die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmel- 20 pilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

25 Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

30 Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

5 Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, 15 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. 20 Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine 25 wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, 30

Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

20 Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

2-Phénylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benalaxyl-M; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Boscalid; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxy-strobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone;

Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Fluibenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flurmorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxy; Furametpyr; Furcarbanil; 5 Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaliedione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; 10 Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Oryxstrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazone; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quirntozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Unionconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; 20 (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalinyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; 25 N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetracarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux Mischung; Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Kupferoxin.

30 Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:*****1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren***

- 1.1 Carbamate (z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)
- 1.2 Organophosphate (z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathios, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofen-thion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotrophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrifos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phentoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothios, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

***2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker***

- 2.1 Pyrethroide (z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin, Empennethrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropothrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubroclythrin, Flucythrin, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZKI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))

2.2 Oxadiazine (z.B. Indoxacarb)

*3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten*

3.1 Chloronicotinyle/Neonicotinoide (z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)

5 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap

*4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren*

4.1 Spinosyne (z.B. Spinosad)

*5. GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten*

5.1 Cyclodiene Organochlorine (z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, 10 Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)

5.2 Fiprole (z.B. Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)

*6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren*

6.1 Mectine (z.B. Abamectin, Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)

15 7. Juvenilhormon-Mimetika

(z.B. Diofenolan, Epofenonane, Fenoxy carb, Hydro prene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene)

*8. Ecdysonagonisten/disruptoren*

8.1 Diacylhydrazine (z.B. Chromafeno zide, Halofeno zide, Methoxyfeno zide, Tebufeno zide)

20 9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese

9.1 Benzoylharnstoffe (z.B. Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

9.2 Buprofezin

25 9.3 Cyromazine

*10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren*

10.1 Diafenthiuron

10.2 Organotine (z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide)

*11. Entkoppler der oxidativen Phoshorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten*

5 11.1 Pyrrole (z.B. Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrophenole (z.B. Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

*12. Site-I-Elektronentransportinhibitoren*

12.1 METI's (z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad)

10 12.2 Hydramethylnone

12.3 Dicofol

*13. Site-II-Elektronentransportinhibitoren*

13.1 Rotenone

*14. Site-III-Elektronentransportinhibitoren*

15 14.1 Acequinocyl, Fluacrypyrim

*15. Mikrobielle Disruptoren der Insektdarmmembran*

Bacillus thuringiensis-Stämme

*16. Inhibitoren der Fettsynthese*

16.1 Tetronsäuren (z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen)

20 16.2 Tetramsäuren [z.B. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]

*17. Carboxamide*

(z.B. Flonicamid)

*18. Oktopaminerge Agonisten*

(z.B. Amitraz)

5    *19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase*

(z.B. Propargite)

*20. Phthalamide*(z.B. N<sup>2</sup>-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iod-N<sup>1</sup>-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide      (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7),10    *Flubendiamide*)*21. Nereistoxin-Analoge*

(z.B. Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium)

*22. Biologika, Hormone oder Pheromone*

(z.B. Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

*23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen*

23.1 Begasungsmittel (z.B. Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride)

23.2 Selektive Fraßhemmer (z.B. Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)

23.3 Milbenwachstumsinhibitoren (z.B. Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox)

20    23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazaben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenestran, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyrafenone, Pyridalyl, Pyriproxyfen, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,

25    ferner die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3)

und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln  
5 und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphysische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie *Epidermophyton floccosum*,  
10 Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten  
15 Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.  
20 Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die  
25 Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls

in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in  
5 Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

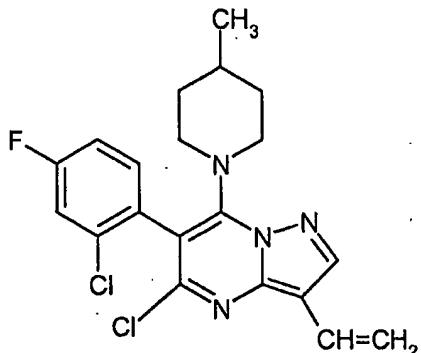
Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden,  
10 Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandsmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen)  
20 Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernterträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen

- Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIa, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen").
- 5     Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden.
- 10    Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).
- 15    Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.
- 20    Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Unterdrückung des Wachstums von Tumorzellen in Menschen und Säugetieren. Dies basiert auf einer Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Tubulin und Mikrotubuli und durch Förderung der Mikrotubuli-Polymerisation.
- 25

Zu diesem Zweck kann man eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder pharmazeutisch verträglicher Salze davon verabreichen.

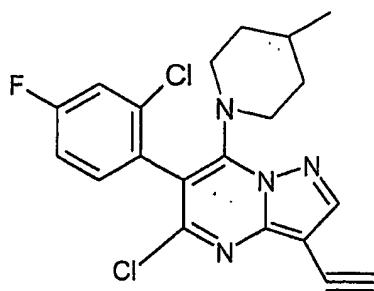
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

Verfahren (a):

- 5 In eine Lösung von 0,965 g (2,701 mmol) Triphenyl-methyl-phosphonium-bromid in 58 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C unter Rühren 0,173 g (2,701 mmol) n-Butyl-lithium (als 2,5 molare Lösung in Hexan) gegeben. Man lässt 15 Minuten bei -70°C röhren und gibt dann unter Rühren bei gleicher Temperatur 1,0 g (2,455 mmol) an 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo[1,5a]pyrimidin hinzu. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 16
- 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach unter verminderter Druck eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser und Ethylacetat verrührt. Man extrahiert das erhaltene Gemisch dreimal mit Ethylacetat, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt dann unter verminderter Druck ein. Der verbleibende Rückstand wird mit einer Mischung aus 4 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Ethylacetat an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 0,24 g (19 % der Theorie) an 3-Vinyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo[1,5a]pyrimidin.
- 15

HPLC: logP = 6,07

Beispiel 9

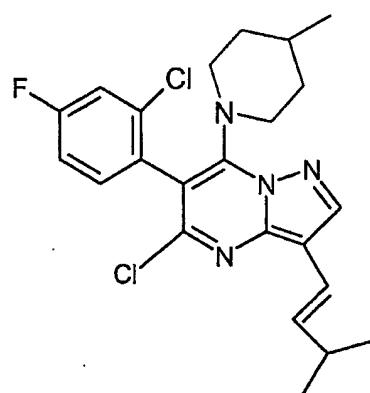
## Verfahren (a):

4,283 (9,821 mmol) Brommethyltriphenylphosphoniumbromid werden in 100 ml Dioxan vorgelegt und bei 0 bis 10°C mit 1,102 (9,821 mmol) Kalium-tert-butylat versetzt. Man röhrt 15 Minuten nach, gibt dann 2,000 g (4,911 mmol) 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methylpiperidino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin zu und röhrt dann über Nacht bei Raumtemperatur. Der Ansatz wird eingeengt, mit Wasser und Ethylacetat verrührt, extrahiert und die organische Phase getrocknet. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Ethylacetat (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

HPLC: logP = 5,31

10

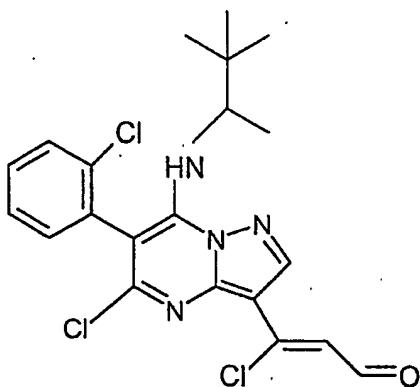
Beispiel 10



## Verfahren (d):

1,000 g (2,455 mmol) 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methylpiperidino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin werden in 50 ml Tetrahydrofuran bei 0°C vorgelegt und portionsweise mit 0,436 g (2,701 mmol) 2-Methylpropylmagnesiumbromid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Man engt ein, verröhrt mit Wasser/Methylenchlorid, gibt Salzsäure zu, extrahiert und trocknet die organische Phase. Nach Einengen wird mit Cyclohexan/Ethylacetat 4:1 an Kieselgel chromatographiert.

20 HPLC: logP = 7,21

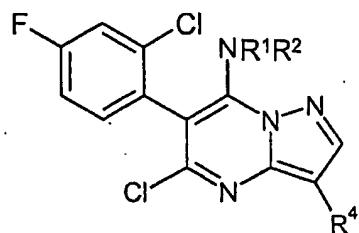
Beispiel 29

Verfahren (c):

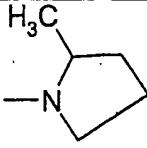
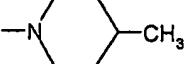
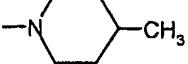
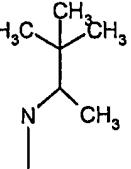
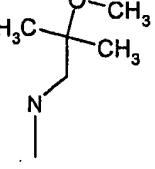
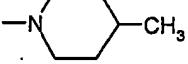
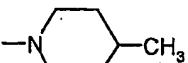
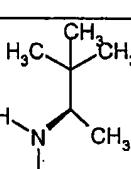
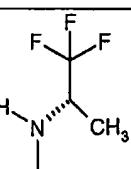
0,400 g (0,987 mmol) 3-Methylcarbonyl-5-chlor-6-(2-chlor-phenyl)-7-(3,3-dimethyl-but-2-yl-amino)-pyrazolo-[1,5a]pyrimidin werden bei 0°C in 51,5 g Dimethylformamid vorgelegt. Man tropft 0,378 g (2,467 mol) Phosphorylchlorid zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und röhrt 12 Std. nach. Man engt ein, gibt Dioxan und danach 10 %ige NaOH zu und röhrt 24 Std. bei Raumtemperatur. Es wird eingeengt, der Rückstand in Wasser /Ethylacetat aufgenommen, extrahiert, die organische Phase getrocknet und eingeengt. Nach Verrühren mit Ethylacetat und 10 Trocknen auf Ton erhält man das Produkt als hellgelben Feststoff.

HPLC: logP = 5,98

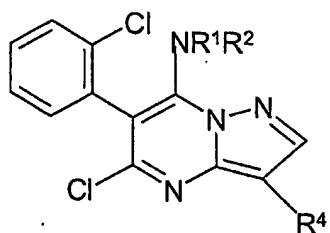
Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in den folgenden Tabellen aufgeführten Verbindungen hergestellt.

**Tabelle 1**

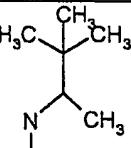
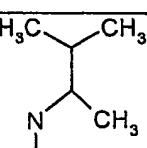
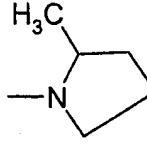
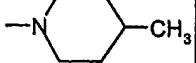
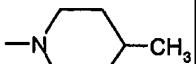
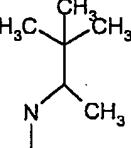
Bsp.-Nr.	$\text{R}^1$ $\text{R}^2$	$\text{R}^4$	$\log P$ (pH 2,3)
1	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	6,07
2	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	4,34
3	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	4,50
4	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	6,05
5	$-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	4,27
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	6,00
7	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	5,60

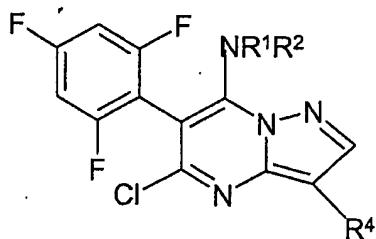
8		-CH=CH <sub>2</sub>	5,45
9		-C≡CH	5,31
10		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,21
11		-C(Cl)=CH-CHO	
12		-CH=CH <sub>2</sub>	5,01
13		-C(Cl)=CH-CHO	6,06
14		-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	6,62
15		-CH=CH-Br	6,64
16		-CH=CH <sub>2</sub>	4,99

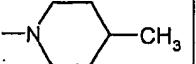
17		-C≡CH	5,30
18		-C≡CH	4,87

Tabelle 2

Bsp.-Nr.		R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
19		-CH=CH <sub>2</sub>	
20		-CH=CH <sub>2</sub>	
21		-CH=CH-COOH	
22		-CH=CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
23		-CH=CH <sub>2</sub>	

24		-CH=CH <sub>2</sub>	
25		-CH=CH <sub>2</sub>	
26		-CH=CH <sub>2</sub>	
27		-C≡CH	
28		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
29		-C(Cl)=CH-CHO	5,98

**Tabelle 3**

Bsp.-Nr.	$\text{---N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
30		-CH=CH <sub>2</sub>	

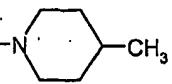
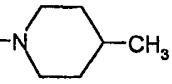
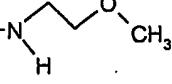
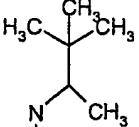
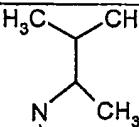
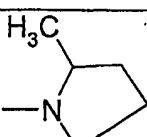
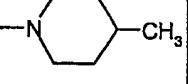
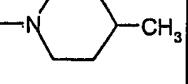
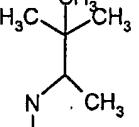
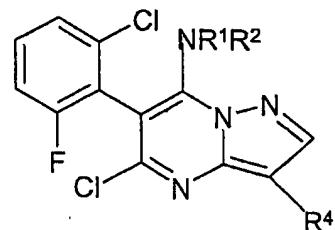
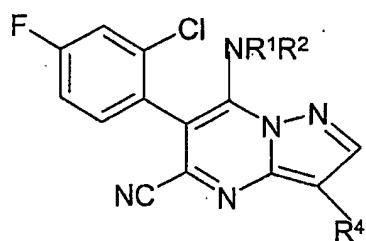
31		-CH=CH <sub>2</sub>	
32		-CH=CH-COOH	
33		-CH=CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
34		-CH=CH <sub>2</sub>	
35		-CH=CH <sub>2</sub>	
36		-CH=CH <sub>2</sub>	
37		-CH=CH <sub>2</sub>	
38		-C≡CH	
39		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
40		-C(Cl)=CH-CHO	

Tabelle 4

Bsp.-Nr.	$\text{R}^1$ $\text{R}^2$	$\text{R}^4$	$\log P$ (pH 2,3)
41	$-\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2$ $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
42	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
43	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	
44	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	
45	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
46	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
47	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
48	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	

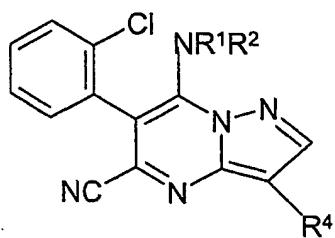
49		$-C\equiv CH$	
50		$-CH=CH-CH(CH3)2$	
51		$-C(Cl)=CH-CHO$	

**Tabelle 5**

Bsp.-Nr.	$\begin{array}{c} R^1 \\   \\ -N \\   \\ R^2 \end{array}$	$R^4$	$\log P$ (pH 2,3)
52		$-CH=CH_2$	
53		$-CH=CH_2$	
54		$-CH=CH-COOH$	
55		$-CH=CH-COOOC_2H_5$	
56		$-CH=CH_2$	

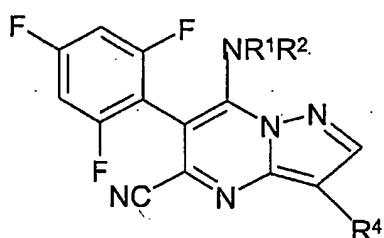
57		-CH=CH <sub>2</sub>	
58		-CH=CH <sub>2</sub>	
59		-CH=CH <sub>2</sub>	
60		-C≡CH	
61		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
62		-C(Cl)=CH-CHO	

Tabelle 6

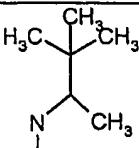
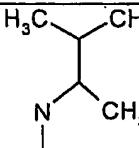
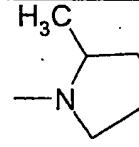
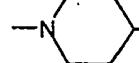
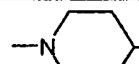
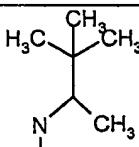


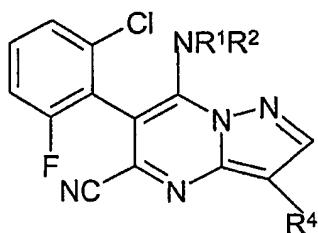
Bsp.-Nr.	$\text{R}^1$	$\text{R}^4$	$\log P$ (pH 2,3)
63	$-\text{N}(\text{R}^1)\text{R}^2$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
64	$-\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
65	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	
66	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	
67	$-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
68	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
69	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
70	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_8 \end{array}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
71	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	

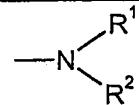
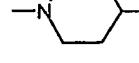
72		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
73		-C(Cl)=CH-CHO	

**Tabelle 7**

Bsp.-Nr.	$\text{---N}^{\text{R}^1}\text{---R}^2$	R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
74		-CH=CH <sub>2</sub>	
75		-CH=CH <sub>2</sub>	
76		-CH=CH-COOH	
77		-CH=CH-COOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
78		-CH=CH <sub>2</sub>	

79		-CH=CH <sub>2</sub>	
80		-CH=CH <sub>2</sub>	
81		-CH=CH <sub>2</sub>	
82		-C≡CH	
83		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
84		-C(Cl)=CH-CHO	

**Tabelle 8**

Bsp.-Nr.		R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
85		-CH=CH <sub>2</sub>	

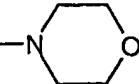
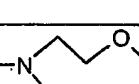
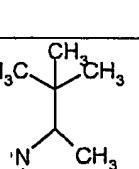
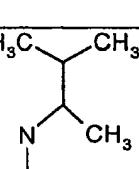
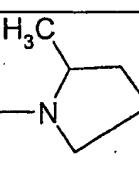
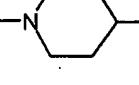
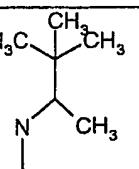
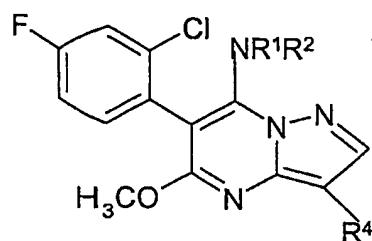
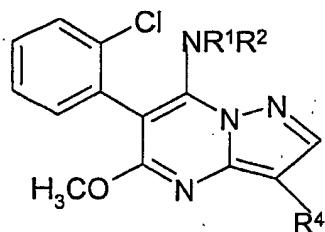
86		-CH=CH <sub>2</sub>	
87		-CH=CH-COOH	
88		-CH=CH-COOCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
89		-CH=CH <sub>2</sub>	
90		-CH=CH <sub>2</sub>	
91		-CH=CH <sub>2</sub>	
92		-CH=CH <sub>2</sub>	
93		-C≡CH	
94		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
95		-C(Cl)=CH-CHO	

Tabelle 9

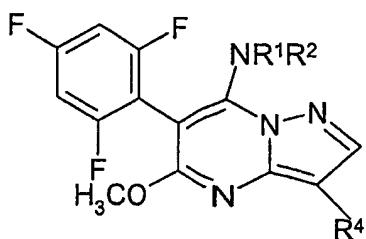
Bsp.-Nr.	$\text{---N}^{\text{R}^1}\text{---R}^2$	R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
96	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4$	-CH=CH <sub>2</sub>	
97	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O}$	-CH=CH <sub>2</sub>	
98	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$	-CH=CH-COOH	
99	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$	-CH=CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
100	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---CH}_2\text{---O---CH}_3$	-CH=CH <sub>2</sub>	
101	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	-CH=CH <sub>2</sub>	
102	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3$	-CH=CH <sub>2</sub>	
103	$\text{---N}(\text{---CH}_3)\text{---C}_3\text{H}_5$	-CH=CH <sub>2</sub>	

104		-C≡CH	
105		-CH=CH-CH(CH3)2	
106		-C(Cl)=CH-CHO	

**Tabelle 10**

Bsp.-Nr.	$\text{--N}(\text{R}^1)\text{R}^2$	R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
107		-CH=CH2	
108		-CH=CH2	
109		-CH=CH-COOH	
110		-CH=CH-COOC2H5	
111		-CH=CH2	

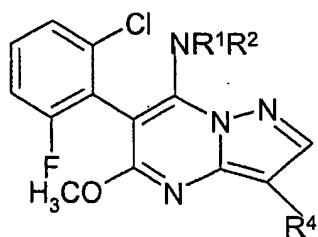
112		-CH=CH2	
113		-CH=CH2	
114		-CH=CH2	
115		-C≡CH	
116		-CH=CH-CH(CH3)2	
117		-C(Cl)=CH-CHO	

**Tabelle 11**

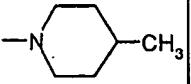
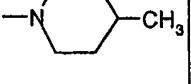
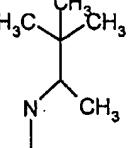
Bsp.-Nr.	$\text{---N}^{\text{R}^1}_{\text{R}^2}$	$\text{R}^4$	$\log P$ (pH 2,3)
118		-CH=CH2	

119		-CH=CH <sub>2</sub>	
120		-CH=CH-COOH	
121		-CH=CH-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
122		-CH=CH <sub>2</sub>	
123		-CH=CH <sub>2</sub>	
124		-CH=CH <sub>2</sub>	
125		-CH=CH <sub>2</sub>	
126		-C≡CH	
127		-CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
128		-C(Cl)=CH-CHO	

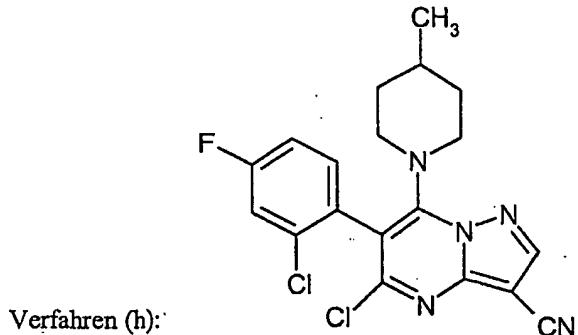
Tabelle 12



Bsp.-Nr.		R <sup>4</sup>	logP (pH 2,3)
129		-CH=CH <sub>2</sub>	
130		-CH=CH <sub>2</sub>	
131		-CH=CH-COOH	
132		-CH=CH-COOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
133		-CH=CH <sub>2</sub>	
134		-CH=CH <sub>2</sub>	
135		-CH=CH <sub>2</sub>	
136		-CH=CH <sub>2</sub>	

137		$\text{---C}\equiv\text{CH}$	
138		$\text{---CH=CH-CH(CH}_3)_2$	
139		$\text{---C(Cl)=CH-CHO}$	

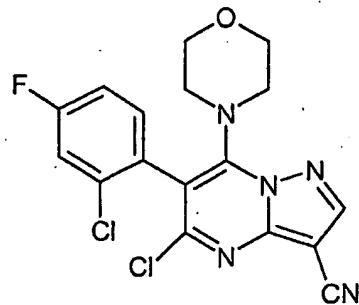
Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC  
(Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure).

Herstellung von AusgangssubstanzenBeispiel 140

In ein Gemisch aus 5 mmol 4-Methylpiperidin und 5 mmol Kaliumcarbonat in 40 ml absolutem

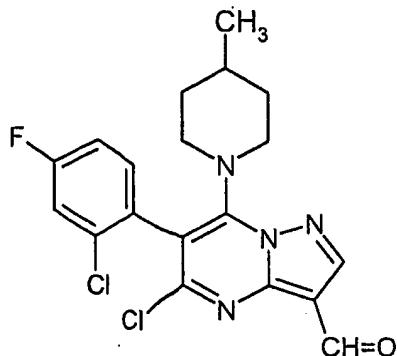
- 5 Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung von 5 mmol 3-Cyano-5,7-dichlor-8-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin in 10 ml Acetonitril gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann in Wasser gegossen. Das entstehende Gemisch wird dreimal mit je 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann unter verminderter Druck eingeengt. Man erhält auf diese Weise 1,73 g 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin.
- 10

$$\log P(2,3) = 4,88$$

Beispiel 141

- 15 Die Herstellung der Verbindung der oben angegebenen Formel erfolgt nach der im Beispiel 140 angegebenen Methode.

$$\text{HPLC: logP} = 3,33$$

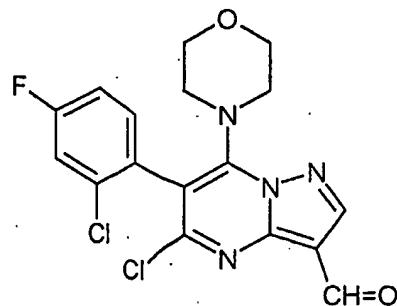
Beispiel 142

Verfahren (e):

Unter Argonatmosphäre werden 11 mmol 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin in 150 ml Dichlormethan gelöst und bei -50°C unter Rühren mit 12 mmol Diisobutyl-aluminiumhydrid (als 1-molare Lösung in Toluol) versetzt. Man röhrt das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bei -50°C, lässt dann auf 0°C erwärmen, versetzt mit gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und röhrt noch 2 Stunden bei 0°C. Danach wird 1 N Salzsäure hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch 10 dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit wässriger Kochsalz-Lösung gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und anschließen unter verminderter Druck eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan : Essigsäureethylester = 9:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 1,73 g 3-Formyl-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluor-phenyl)-7-(4-methyl-piperidino)-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin.

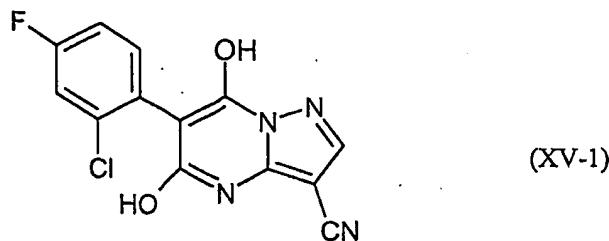
15

$\log P_{(2,3)} = 4,53$

Beispiel 143

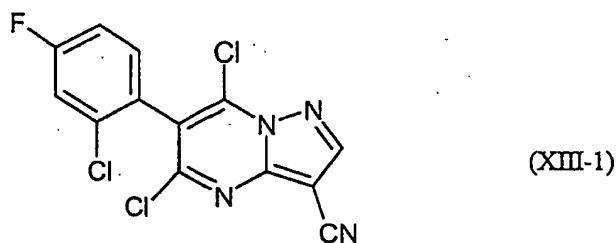
Die Herstellung der Verbindung der oben angegebenen Formel erfolgt nach der im Beispiel 142  
20 angegebenen Methode.

HPLC:  $\log P = 2,94$

Beispiel 144

Verfahren (j):

- 48 g (0,184 Mol) 2-Chlor-4-fluor-phenylmalonsäuredimethylester werden mit 19,91 g (0,184 Mol)  
 5 4-Cyano-5-aminopyrazol und mit 37,55 g (0,203 Mol) Tri-n-butylamin vermischt und 6 Stunden  
 bei 180°C gerührt. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird abdestilliert. Anschließend  
 wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei 95°C und 1 mbar werden flüchtige  
 Komponenten abdestilliert. Man erhält als Rückstand 6-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-5,7-dihydroxy-  
 pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril in Form eines Rohproduktes, das ohne zusätzliche Reini-  
 10 gung für die weitere Synthese verwendet wird.

Beispiel 145

Verfahren (i):

- Das gemäß Beispiel 10 erhaltene 6-(2-Chlor-4-fluor-phenyl)-5,7-dihydroxy-pyrazolo[1,5-a]pyri-  
 15 midin-3-carbonitril wird im Rohzustand in 367,3 g (2,395 Mol) Phosphoroxychlorid gelöst. Man  
 gibt bei Raumtemperatur 31,95 g (0,153 Mol) Phosphorpentachlorid in Portionen dazu. Dann  
 kocht man die Mischung 12 Stunden unter Rückfluss. Die flüchtigen Komponenten werden unter  
 verminderter Druck abdestilliert, der Rückstand wird mit Dichlormethan versetzt und mit Wasser  
 gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter  
 20 Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit 3 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Essigsäureethylester als  
 Laufmittel an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 21 g 95,7 %iges 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-  
 chlor-4-fluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 3,48

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, Tetramethylsilan): δ = 7.44-7.52 (1H); 7.62-7.66 (1H); 7.71-7.77 (1H); 9.03 (1H) ppm.

VerwendungsbeispieleBeispiel A

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton  
5 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.
- 15 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.  
  
10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.
- 20 In diesem Test zeigten die in den Beispielen 1, 2, 3, 4, 6 und 7 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 80 %.

**Beispiel B**

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Lösungsmittel:	24,5 Gewichtsteile Aceton
	24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
5 Emulgator:	1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

15 2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigten die in den Beispielen 1, 2, 3, 4, 6 und 7 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 90 %.

**Beispiel C**

Alternaria - Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel:	49 Gewichtsteile	N,N-Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarlylglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inkuliert und stehen dann 24h bei 100% rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96% rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

- 10 15 7 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigten die in den Beispielen 1, 6 und 7 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 90 %.

**Beispiel D**

Podosphaera - Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel:	24,5 Gewichtsteile Aceton
	24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
5 Emulgator:	1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

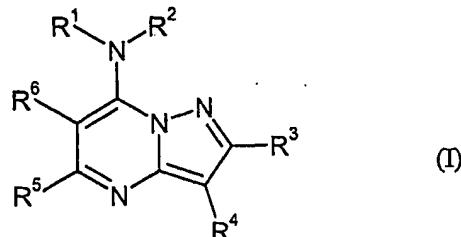
10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podosphaera leucotricha* inkuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% aufgestellt.

15 10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

In diesem Test zeigten die in den Beispielen 1, 2, 3, 4, 6 und 7 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Aufwandmenge von 1000 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 80 %.

Patentansprüche

## 1. Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

5           R<sup>1</sup>       für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl,  
gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl  
oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

R<sup>2</sup>       für Wasserstoff oder Alkyl steht, oder

10           R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>      gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen  
gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

R<sup>3</sup>       für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R<sup>4</sup>       für gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes  
Alkinyl steht,

R<sup>5</sup>       für Halogen, CN, Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio steht und

15           R<sup>6</sup>       für Alkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht.

## 2. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1, bei denen

20           R<sup>1</sup>       für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig  
oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy  
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
oder

R<sup>1</sup>       für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleich-  
artig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy,

Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

- 5 R<sup>1</sup> für Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 10 R<sup>1</sup> für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 15 R<sup>1</sup> für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocycl einfach oder zweifach substituiert sein kann durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 20 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder
- 25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring mit 3 bis 6 Ringgliedern stehen, wobei der Heterocyclus ein weiteres Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglied enthalten kann und wobei der Heterocyclus bis zu dreifach substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor- und/oder Chloratomen,
- R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- 30 R<sup>4</sup> für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 35 oder
- R<sup>4</sup> für Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das durch Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Formyl oder Halogen substituiert ist, oder
- 40 für Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Formyl oder Halogen substituiert ist,

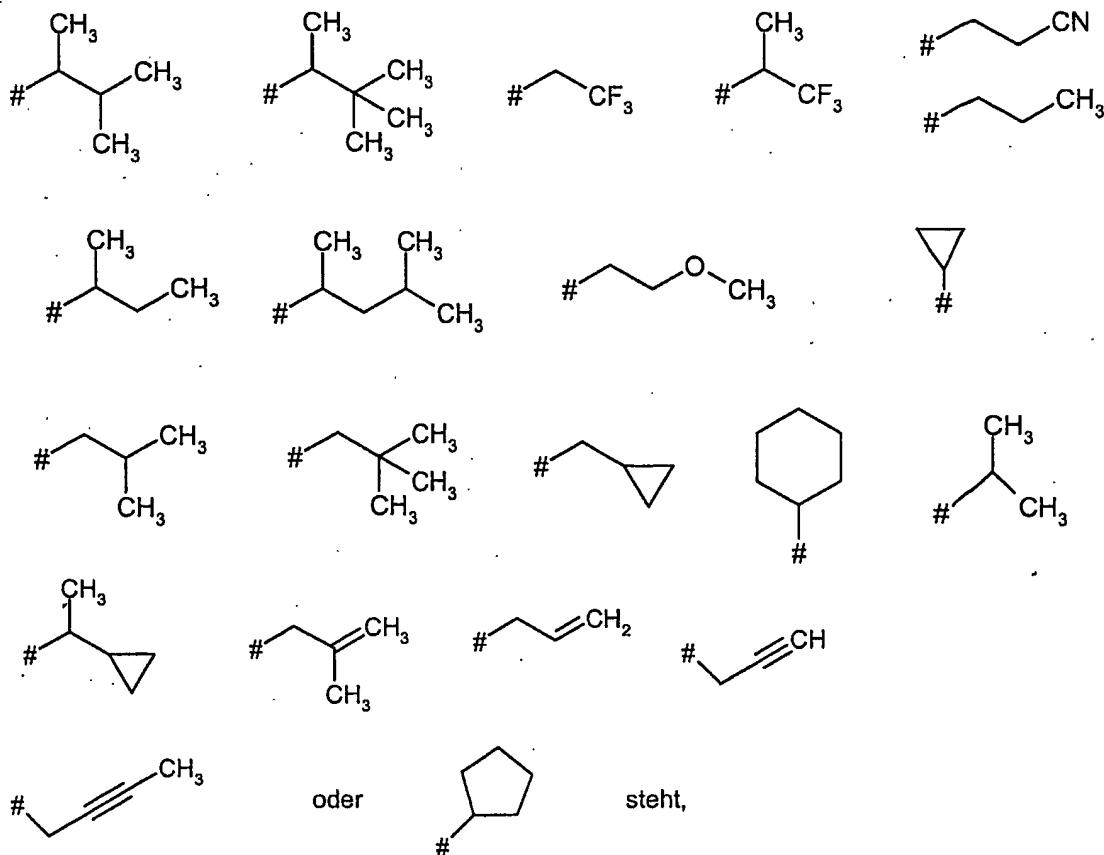
- R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, Brom, CN, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

R<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder

5 für Phenyl steht, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann.

3. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in welcher

$R^1$  für einen Rest der Formel



wobei # die Anknüpfungsstelle markiert und wobei für diejenigen Reste, die in optisch aktiver Form vorliegen können, jedes der möglichen Stereoisomere oder Gemische davon vorliegen können,

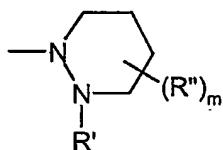
15            R<sup>2</sup>      für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperazinyl, 3,6-Dihydro-1(2H)-piperidinyl oder Tetrahydro-1(2H)-pyridazinyl stehen, wobei diese Reste durch 1 bis 3 Fluoratome, 1 bis 3 Methylgruppen und/oder Trifluormethyl substituiert sein können,

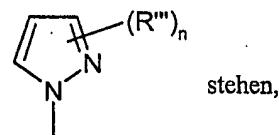
5

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Formel



oder



stehen,

10

worin

R' für Wasserstoff oder Methyl steht,

R'' für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht,

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R'' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht,

15

R''' für Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl steht

und

n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei R''' für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn n für 2 oder 3 steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht,

20

R<sup>4</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach substituiert sein kann durch Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Formyl oder Halogen oder

R<sup>4</sup> für Alkinyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, wobei jeder dieser Reste einfach substituiert sein kann durch Carboxyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl,

R<sup>5</sup> für Fluor, Chlor, CN, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht,

und

R<sup>6</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, oder

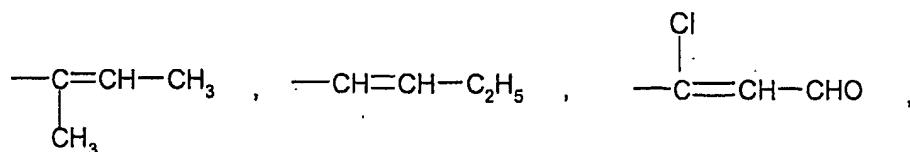
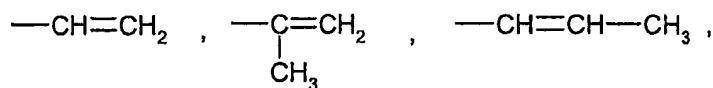
5 R<sup>6</sup> für Phenyl steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluoromethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinornethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

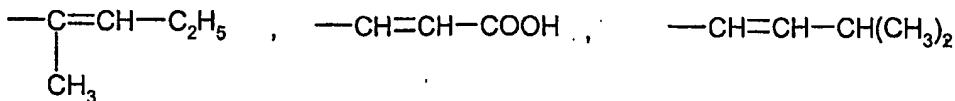
20 in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

4. Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 3, in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> die zuvor angegebenen besonders bevorzugten Bedeutungen haben,

25 R<sup>4</sup> für einen Rest der Formel





-CH=CH-CO-OCH<sub>3</sub>, -CH=CH-CO-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C≡CH, -C≡C-CH<sub>3</sub>, -C≡C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C≡C-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C≡C-COOH, -C≡C-CO-OCH<sub>3</sub> oder -C≡C-CO-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht und

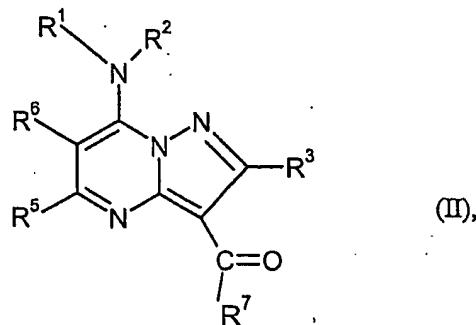
R<sup>6</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, oder

R<sup>6</sup> für 2,4, 2,5 oder 2,6-sisubstituiertes Phenyl oder 2-substituiertes Phenyl oder für 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

25 5. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Pyrazolopyrimidine der Formel

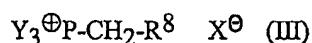


in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

$R^7$  für Wasserstoff oder Alkyl steht,

5 mit Phosphonium-Salzen der Formel



in welcher

$Y$  für Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Phenyl steht

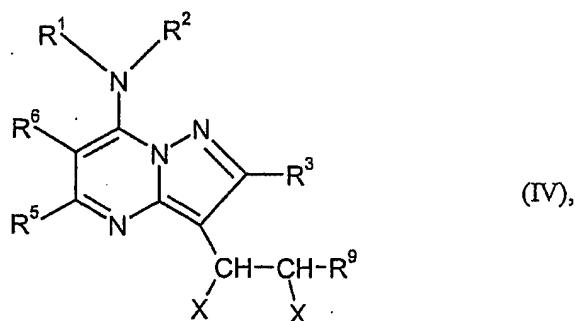
10  $X$  für ein Anion, wie Bromid, steht und

$R^8$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

in Gegenwart einer Base in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Pyrazolopyrimidine der Formel



15 in welcher

$R^1, R^2, R^3, R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

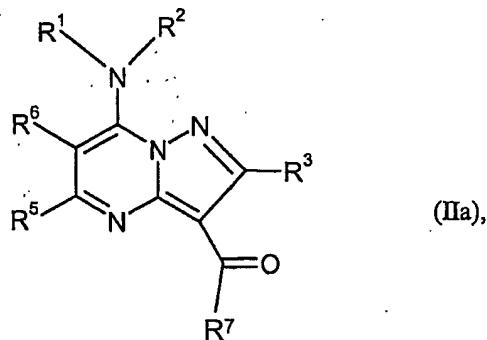
$R^9$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

X für Chlor oder Brom steht,

5 mit starken Basen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

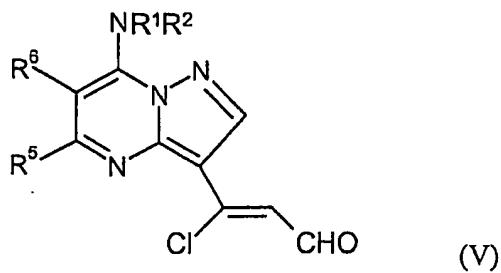
c) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

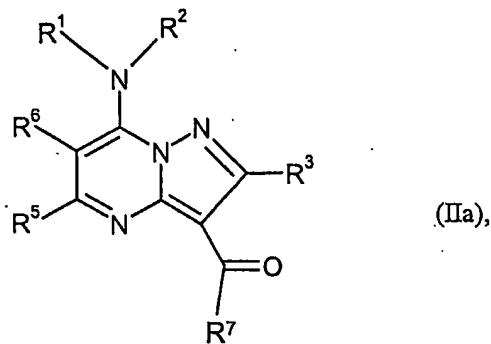
10  $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6$  und  $R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zunächst mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Dimethylformamid umsetzt und danach weiter mit einer Base zu einer Verbindung der Formel (V) umsetzt,



15 oder

## d) Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

R¹, R², R³, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit  
5 Grignardverbindungen

R⁸-CH₂-Mg X,

wobei R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt und anschließend ansäuert.

6. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazolopyrimidin der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.  
10
7. Mittel gemäß Anspruch 6, enthaltend mindestens einen weiteren fungiziden oder insektiziden Wirkstoff.
8. Verwendung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
- 15 9. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.
10. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.  
20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No  
PCT/EP2004/013989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90  
//(C07D487/04, 239:00, 231:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 2004/000844 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; GEBAUER, OLAF; GREUL, JOERG, NIC) 31 December 2003 (2003-12-31) the whole document	1-10
E	WO 2005/000851 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; GEBAUER, OLAF; HEINEMANN, ULRICH) 6 January 2005 (2005-01-06) Siehe Beispiel 75 , Formel Ie, Seite 30 und Anspruch 3 the whole document	1-10
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 February 1983 (1983-02-16) cited in the application the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

15 March 2005

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scruton-Evans, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/EP2004/013989

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 794 745 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 15 December 2000 (2000-12-15) cited in the application the whole document -----	1-10
Y	EP 0 834 513 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 April 1998 (1998-04-08) the whole document -----	1-10
P,X	WO 2004/076458 A (TEIJIN PHARMA LIMITED; KATAOKA, KENICHIRO; SUZUKI, NAOTAKA; KOSUGI, TO) 10 September 2004 (2004-09-10) siehe Anspruch 41 und Definitionen von R2 als G-R7 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I      International Application No  
PCT/EP2004/013989

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004000844	A	31-12-2003	DE CA WO	10223917 A1 2487544 A1 2004000844 A1	11-12-2003 31-12-2003 31-12-2003
WO 2005000851	A	06-01-2005	DE WO	10339360 A1 2005000851 A1	17-02-2005 06-01-2005
EP 0071792	A	16-02-1983	DE AT AU AU CA CS DD DE DK EP GR HU IE JP JP JP US ZA	3130633 A1 11539 T 553663 B2 8665982 A 1180329 A1 226748 B2 202093 A5 3262143 D1 341682 A ,B, 0071792 A2 76193 A1 188325 B 53269 B1 1634879 C 2061955 B 58043974 A 4567263 A 8205498 A	17-02-1983 15-02-1985 24-07-1986 10-02-1983 01-01-1985 16-04-1984 31-08-1983 14-03-1985 02-02-1983 16-02-1983 03-08-1984 28-04-1986 28-09-1988 20-01-1992 21-12-1990 14-03-1983 28-01-1986 27-07-1983
FR 2794745	A	15-12-2000	FR JP	2794745 A1 2001019693 A	15-12-2000 23-01-2001
EP 0834513	A	08-04-1998	US AT DE DE EP JP US	5817663 A 221069 T 69714171 D1 69714171 T2 0834513 A2 10152489 A 5965561 A	06-10-1998 15-08-2002 29-08-2002 12-12-2002 08-04-1998 09-06-1998 12-10-1999
WO 2004076458	A	10-09-2004	WO	2004076458 A1	10-09-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013989

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 C07D487/04 A01N43/90**  
**//(C07D487/04, 239:00, 231:00)**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 C07D A01N**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	WO 2004/000844 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; GEBAUER, OLAF; GREUL, JOERG, NIC) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) das ganze Dokument -----	1-10
E	WO 2005/000851 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; GEBAUER, OLAF; HEINEMANN, ULRICH) 6. Januar 2005 (2005-01-06) Siehe Beispiel 75 , Formel Ie, Seite 30 und Anspruch 3 das ganze Dokument -----	1-10
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16. Februar 1983 (1983-02-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. März 2005

23/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scruton-Evans, I

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013989

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 2 794 745 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 15. Dezember 2000 (2000-12-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10
Y	EP 0 834 513 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY; BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8. April 1998 (1998-04-08) das ganze Dokument -----	1-10
P,X	WO 2004/076458 A (TEIJIN PHARMA LIMITED; KATAOKA, KENICHIRO; SUZUKI, NAOTAKA; KOSUGI, TO) 10. September 2004 (2004-09-10) siehe Anspruch 41 und Definitionen von R2 als G-R7 -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004000844	A	31-12-2003	DE CA WO	10223917 A1 2487544 A1 2004000844 A1	11-12-2003 31-12-2003 31-12-2003
WO 2005000851	A	06-01-2005	DE WO	10339360 A1 2005000851 A1	17-02-2005 06-01-2005
EP 0071792	A	16-02-1983	DE AT AU AU CA CS DD DE DK EP GR HU IE JP JP JP US ZA	3130633 A1 11539 T 553663 B2 8665982 A 1180329 A1 226748 B2 202093 A5 3262143 D1 341682 A ,B, 0071792 A2 76193 A1 188325 B 53269 B1 1634879 C 2061955 B 58043974 A 4567263 A 8205498 A	17-02-1983 15-02-1985 24-07-1986 10-02-1983 01-01-1985 16-04-1984 31-08-1983 14-03-1985 02-02-1983 16-02-1983 03-08-1984 28-04-1986 28-09-1988 20-01-1992 21-12-1990 14-03-1983 28-01-1986 27-07-1983
FR 2794745	A	15-12-2000	FR JP	2794745 A1 2001019693 A	15-12-2000 23-01-2001
EP 0834513	A	08-04-1998	US AT DE DE EP JP US	5817663 A 221069 T 69714171 D1 69714171 T2 0834513 A2 10152489 A 5965561 A	06-10-1998 15-08-2002 29-08-2002 12-12-2002 08-04-1998 09-06-1998 12-10-1999
WO 2004076458	A	10-09-2004	WO	2004076458 A1	10-09-2004